(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

11) N° de publication : (à n'utiliser que pour les 2 698 390

21) N° d'enregistrement national :

commandes de reproduction)

92 13949

(51) Int Cl⁵ : D 21 H 21/48, C 09 D 11/02

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 20.11.92.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s): ARJO WIGGINS S.A. — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 27.05.94 Builetin 94/21.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule.

Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(72) Inventeur(s): Haspart Hélène, Douesneau Yves et Sixou Pierre.

THE BRITISH LIBRARY

73) Titulaire(s) :

20 JUL 1994 Science reference and Information Service

74 Mandataire : Arjo Wiggins S.A.

54) Document de sécurité authentifiable par effet plezooptique.

(57) L'invention concerne une feuille imprimable.

Elle comporte un élément authentifiant (1) présentant un effet piezooptique (I), et disposé au moins partiellement à la surface de la feuille.

L'effet piezooptique est un effet piezochromique; il peut être un passage réversible aous l'application d'une pression d'un état opaque à un état translucide voire transparent ou inversement.

Application à la fabrication de document de sécurité ou de valeur.





DOCUMENT DE SECURITE AUTHENTIFIABLE PAR EFFET PIEZOOPTIQUE

L'invention concerne une feuille imprimable de sécurité destinée à la fabrication de billets de banque et autres documents de valeur ou de sécurité, cette feuille comportant un élément authentifiable par un changement d'aspect réversible qui se produit sous une action physique. Elle concerne aussi l'élément authentifiant.

Pour lutter contre la contrefaçon des documents de valeur ou de sécurité il est connu d'utiliser des éléments physiques prouvant leur authenticité.

De plus certains de ces éléments perturbent la reproduction des documents qui peut se faire maintenant aisément par des technologies très performantes comme la photocopie couleur ou d'autres techniques d'impression de haute résolution.

- authentifier document et un connu pour est Ainsi il éventuellement perturber sa reproduction par photocopie couleur de mettre en surface de ce document des hologrammes, des moirages encres optiquement impressions obtenues avec des des variables.
- 20 Il est également connu, notamment pour les billets de banque, d'incorporer un fil de sécurité tel que ce fil apparaisse à la surface du document à certains endroits dits "fenêtres" et ce, sur au moins une face du document.

Des méthodes pour fabriquer de tels documents avec des fils 25 apparaissant dans des fenêtres sont décrites par exemple dans les brevets EP-A-59056 et EP-A-229645.

Si un fil métallisé est incorporé selon ces méthodes, en lumière transmise, le fil apparaît comme une ligne sombre sur chaque face du document ; en lumière réfléchie on observe des parties métalliques brillantes dans les fenêtres.

Cependant, il est nécessaire de lutter encore plus contre la contrefaçon des documents en permettant à l'Homme de la rue de

pouvoir vérifier facilement l'authenticité des billets de banque ou tout autre document de valeur qu'on lui remet et éventuellement de rendre plus difficile la reproduction des documents grâce aux propriétés des éléments authentifiants.

5 Dans la demande de brevet EP-A-400902 on a décrit un papier de sécurité contenant un fil de sécurité qui présente dans chaque fenêtre au moins deux parties métalliques qui forment des motifs répétitifs le long du fil et telles que ces deux parties métalliques soient de couleurs différentes. Ce fil est notamment réalisé en créant des parties métalliques non continues sur une face d'un fil qui porte sur l'autre face une couche continue d'un métal de couleur différente des parties non continues.

Dans la demande de brevet EP-A-377167 on a décrit un papier de sécurité non reproductible par photocopie grâce à un fil de sécurité qui présente, dans les fenêtres du papier, des structures déviant des rayons lumineux provenant du photocopieur telles que sur la photocopie, il apparait des zones claires à la place de certaines impressions. Les structures utilisées pour dévier les rayons sont des hologrammes adaptés à la géométrie du photocopieur.

Cette solution fait appel à des techniques compliquées.

On connaît aussi des documents de sécurité qui comportent des éléments authentifiants qui prouvent l'authenticité par observation d'un changement d'aspect physique réversible qui se 25 produit par une stimulation physique.

Dans le document EP-A-435029 on décrit un document comportant un cristal liquide polymère qui est orienté à température ambiante afin d'utiliser ses propriétés de polarisation de la lumière pour perturber les photocopies et pour authentifier le document.

30 Ce procédé d'authentification est difficile à utiliser pour l'Homme de la rue.

Dans le brevet US4472627 on décrit un document de valeur qui

contient un dispositif associant un cristal liquide à un matériel photovoltaïque. Une modification des caractéristiques optiques du cristal liquide se produit du fait de l'excitation électrique du cristal générée dans le matériel photovoltaïque lorsque le dispositif est exposé à une lumière.

Cette modification permet de vérifier l'authenticité du document et ce par l'Homme de la rue.

Cependant un tel dispositif est complexe et n'est pas adapté aux conditions difficiles de circulation auxquelles sont soumis notamment les billets de banque comme le pliage, le froissage ou un passage accidentel dans un lave-linge.

Dans le brevet US4514085 on décrit un procédé de fabrication d'un document authentifiable consistant à appliquer des cristaux liquides répondant à une stimulation électrique ou magnétique et à examiner la réponse du cristal.

Le cristal est notamment encapsulé avec un colorant et l'authentification se fait par étude des radiations réfléchies et de leurs intensités lors de l'action d'un champ électrique variable.

20 Ce système d'authentification n'est pas utilisable par l'Homme de la rue.

Dans la demande WO8202445 on décrit un article authentifiable qui comporte des marques masquées par une couche réversiblement opaque comprenant en particulier des cristaux liquides et qui devient transparente sous l'application d'un champ électrique; ainsi on peut observer les marques.

Ce système d'authentification n'est pas utilisable par l'Homme de la rue.

Dans la demande EP-A-400220 on décrit un article d'identification 30 laminé avec au moins une surface transparente, comprenant une couche interne de cristaux liquides thermochromes recouvrant une information notamment de type photographique.

Dans le brevet australien AU 488652 on décrit des documents de

plastique comportant dispositif un laminés en sécurité optiquement variable inséré entre les couches de plastique, une fenêtre transparente dans l'une des couches permettant de voir le dispositif.

5 Le dispositif peut varier optiquement au contact par exemple de la chaleur corporelle, sous la pression manuelle, en fonction de la variation de l'angle d'observation et selon les conditions de lumière lors de l'observation.

Comme dispositifs les cristaux liquides thermochromes, biréfringentes des couches de diffraction, réseaux polarisantes, des moirages sont cités mais comme dispositif variable sous la pression manuelle aucun n'est explicitement cité ni l'effet optique attendu n'est précisé.

Dans la demande GB2201376 on décrit un document de sécurité comportant des cristaux liquides thermochromes et mis dans des - 15 capsules pouvant être rompues sous une pression donnée afin de faire apparaître un message. L'authentification se fait par observation du changement de

couleur par application de chaleur.

- Dans la demande EP-A-318770 on décrit un document de sécurité comportant un matériau polarisant constitué d'une couche polymère humidifiée qui comporte des cristaux polarisants, cette couche couches transparentes deux entre enfermée étant thermoplastiques afin d'éviter sa déshydratation.
- 25 Ce matériau est inséré entre deux couches de papier ou dans une seule couche de papier comportant respectivement deux ou un trous de façon à ce qu'on puisse observer l'effet polarisant qui conduit à une extinction totale de la lumière transmise. L'observation d'un point noir dans des conditions données prouve 30 l'authenticité du document.
 - Le matériau polarisant est de réalisation complexe et résistance aux conditions de circulation auxquelles sont soumis les billets de banque est faible.

La Demanderesse vise à fournir un document de sécurité, notamment

un billet de banque pour lequel l'Homme de la rue puisse vérifier simplement l'authenticité et qui ne soit pas reproductible notamment par photocopie couleur.

La Demanderesse a trouvé qu'un document de sécurité peut être 5 facilement authentifié par l'Homme de la rue et de plus être difficile à contrefaire par photocopie si le document comporte un élément authentifiant présentant un effet piezooptique et que cet élément est disposé au moins partiellement à la surface de la feuille.

10 L'authentification se fera facilement par l'Homme de la rue qui pourra observer à l'oeil nu le changement d'aspect de l'élément authentifiant en appuyant sur celui-ci avec sa main par exemple.

Dans un cas particulier la feuille selon l'invention se caractérise par le fait que l'effet piezooptique est un effet piezochromique c'est-à-dire un changement réversible de couleur se faisant sous l'action d'une pression, y compris le passage se faisant sous l'action d'une pression, y compris le passage d'un état incolore (invisible) à un état coloré ou inversement.

Dans un autre cas particulier la feuille selon l'invention se caractérise par le fait que l'effet piezooptique est un passage réversible sous l'application d'une pression, d'un état opaque à un état translucide voire transparent ou inversement.

Ces cas peuvent évidemment coexister.

De préférence la pression à exercer est faible c'est-à-dire exerçable par un être humain sans aide auxiliaire.

Dans une forme préférée de l'invention, la feuille se caractérise par le fait que l'élément authentifiant comporte au moins un cristal liquide présentant un effet piezooptique.

Rappelons que les cristaux liquides sont des matériaux dans des états dits mésomorphes c'est-à-dire intermédiaires entre les 30 solides cristallisés et les liquides amorphes. Ils sont constitués de molécules ayant une anisotropie de forme. Les molécules sont sous forme de bâtonnets, de disques ou de pyramides et se trouvent dans des phases qui peuvent être :

- nématiques : les molécules sont orientées selon leur axe parallèlement à une même direction,
- 5 cholestériques : les molécules forment des couches, elles sont parallèles les unes aux autres selon leur axe et au plan de la couche, les couches étant décalées les unes par rapport aux autres selon une structure hélicoïdale.
 - Même si à l'origine les cristaux liquides cholestériques sont des dérivés du cholestérol, la dénomination cholestérique inclut maintenant les cristaux liquides que l'on a qualifié de nématiques chiraux; en effet, bien que n'étant pas des dérivés du cholestérol, ces derniers présentent une phase où l'organisation des molécules est hélicoïdale et donc identique à celle de la phase cholestérique,
- smectiques : les molécules sont en couches et dans chaque couche elles sont parallèles entre elles, la direction caractérisant cette orientation pouvant être, ou non, et selon le type de smectique, perpendiculaire au plan des couches.
- L'orientation des molécules ou la structure relative aux couches peuvent être modifiées ou perdues dans des circonstances données. Pour certains cristaux liquides on peut obtenir une modification par application d'une contrainte qui conduit à un changement de couleur ou à une modification de la transparence.
- On comprend aisément que dans le cas des structures de type puisse contrainte 1'application d'une cholestérique, couches les entre distance modifier la éventuellement moléculaires mais aussi et surtout leur orientation par rapport à la direction d'un rayon lumineux incident, ce qui entraine une modification dans l'aspect visuel du cristal liquide.

Selon une caractéristique particulière de l'invention, le cristal liquide comporte une phase nématique ou une phase cholestérique, la dénomination cholestérique incluant les cristaux liquides nématiques chiraux.

35 De préférence les cristaux liquides sont des molécules sous forme de bâtonnets et constituées par des groupements cycliques comme

les groupements phényl, cyclohexane, bicyclo-octane, pyrimidine, ou dioxane, non substitués ou substitués par des groupements chimiques comme les groupements fluor, chlore, brome, iode, cyano ou des chaînes paraffiniques substituées ou non; les dits groupements cycliques sont reliés entre eux par des groupements chimiques tels que les bases de Schiff, les esters, les éthers, chimiques tels que les bases de Schiff, les esters, les éthers, les azo, les azoxy, les stilbènes, les tolanes, les méthoxy.

On peut aussi utiliser des polymères ou copolymères cristaux liquides qui présentent l'avantage d'être plus visqueux que les cristaux liquides (simples) et donc de donner des réponses différentes à une contrainte (par exemple les temps de réponse sont plus ou moins longs selon la viscosité) et d'être éventuellement plus faciles à mettre en œuvre.

Ils sont à base de polymères tels que les poly(métha)acrylates, les polysiloxanes, les polyesters, les polyéthers ou les dérivés cellulosiques et comportent des molécules donnant les propriétés des cristaux liquides telles que celles décrites ci-dessus, ces dites molécules étant regroupées entre elles ou associées à

d'autres molécules organiques. Ces (co)polymères peuvent être

On peut aussi utiliser en mélange des cristaux liquides et des (co)polymères cristaux liquides.

Selon un cas particulier de l'invention, la feuille de sécurité se caractérise par le fait que les cristaux liquides comportent un composé associé qui est un colorant, un pigment coloré ou un composé luminescent.

Dans un mode préféré de l'invention, la feuille se caractérise par le fait que l'élément authentifiant est un fil de sécurité qui apparait à la surface de la feuille dans des fenêtres et qui comporte en surface ou en masse des marques piezooptiques et tel que ces marques apparaissent dans au moins une des fenêtres sur au moins une face de la feuille.

plus particulièrement, l'invention se caractérise par le fait que l'élément authentifiant est un fil de sécurité comportant sur au moins une face, sous la forme d'au moins une couche ou d'une impression, une composition constituée d'au moins un cristal 5 liquide ayant un effet piezooptique réparti sous forme de micro-

- inclusions au sein d'une matrice polymère souple.
 - En effet le cristal liquide ne doit pas se trouver dans un environnement trop rigide sinon sa sensibilité à la pression
- La matrice polymère peut être intrinsèquement souple ou contenir un plastifiant.

Dans une caractéristique particulière de l'invention, la matrice polymère comporte un plastifiant non migrant; en effet la migration du plastifiant dans les inclusions des cristaux liquides pourraient perturber l'organisation des liquides.

Pour former la matrice, on peut utiliser des liants polymères polyvinyliques, choisis par exemple parmi les polyacryliques, polyesters, cellulosiques, polyuréthanes, les copolymères butadiène-styrène éventuellement carboxylés, les copolymères butadiène-acrylonitrile, les polymères dont l'un des monomères est l'isoprène ou le néoprène.

Selon une caractéristique particulière de l'invention, la matrice est à base d'un polymère photoréticulable.

- 25 Selon une autre caractéristique particulière de l'invention, la matrice est à base d'un polymère de type cristal liquide.
 - Les marques piezooptiques peuvent être présentes sur le fil de façon discontinue et de préférence à intervalles réguliers espacés d'un pas égal à environ celui des fenêtres.
- 30 De préférence les marques vont d'un bord à l'autre du fil dans
 - Elles peuvent aussi être présentes sous la forme d'au moins une bande continue sur la longueur du fil.

Ces deux possibilités (discontinuité - continuité) peuvent être combinées.

Elles peuvent également être sur le fil sous forme d'une impression représentant des lettres, éventuellement ayant le sens d'un message, ou représentant un motif ou un dessin.

On peut utiliser soit un seul type de marques piezooptiques soit plusieurs types de marques piezooptiques qui se différencient par leurs effets c'est-à-dire par les couleurs qu'elles produisent ou par le fait que l'une change de couleur et une autre passe d'un état opaque à un état transparent ou inversement.

Comme support pour le fil de sécurité, on peut utiliser du polyester incolore ou coloré en masse (le blanc étant considéré comme une conleur), le polyester ayant des propriétés mécaniques et chimiques bien adaptées à l'application des fils de sécurité. Avantageusement le fil est noir ou d'une couleur foncée afin de bien faire ressortir l'effet piezooptique.

Les marques piezooptiques sont mises sur une ou les deux faces du film. Cependant, il est plus avantageux de disposer les marques piezooptiques en recto-verso afin que ces marques soient pien présentes dans les fenêtres. En effet, lorsqu'on introduit un fil dans un document par un procédé industriel, le fil a tendance à vriller et ainsi ce n'est pas toujours la même face du fil qui apparaît pour une face donnée du document.

Il peut être aussi avantageux d'utiliser un fil sous forme d'un complexe constitué d'au moins deux fils contrecollés et comportant chacun des marques piezooptiques.

La présence recto-verso est également intéressante si on souhaite réaliser des documents comportant des fenêtres sur les deux faces. Selon un mode particulier de réalisation du fil authentifiant pour l'invention, on dépose sur un film par exemple en polyester, par une technique de couchage ou d'impression, une composition comprenant au moins un cristal liquide et un liant polymère dissous dans un solvant, et éventuellement un plastifiant; le film est séché rapidement. Par démixage du liant et du cristal liquide, on obtient des micro-inclusions du cristal liquide dans la matrice polymère constituée par le liant (et éventuellement le plastifiant); grâce à la connaissance du diagramme de phases du mélange et au contrôle de la séparation de phase lors de la préparation du film solide à partir de la composition initiale, la taille des inclusions peut être contrôlée.

De préférence il y a, en poids, environ 40 parts de cristal liquide pour 60 parts de liant.

5 Eventuellement la surface du film est préalablement traitée physiquement ou chimiquement, pour favoriser l'accrochage de la composition.

De préférence l'épaisseur de la composition déposée sur le film est d'au moins 2 µm après séchage, de façon à avoir une bonne sensibilité à la pression, cette épaisseur correspondant à plusieurs fois la distance moyenne entre deux couches moléculaires de cristaux liquides de types cholestériques par exemple. Plus particulièrement l'épaisseur est supérieure à 10 µm.

25 Le film obtenu est découpé en fils qui ont une largeur de préférence comprise entre 0,8 et 2 mm. Cependant, des fils plus larges peuvent convenir pour l'invention.

Dans un cas particulier de l'invention le composé piezooptique peut être placé entre deux films contrecollés.

Dans un autre cas particulier le film peut contenir le composé piezooptique en masse, et plus particulièrement il peut être fabriqué directement à partir du composé piezooptique si ce composé est un polymère et en particulier s'il s'agit d'un élastomère.

Dans un cas particulier de l'invention, la feuille se caractérise par le fait que l'élément authentifiant est sous forme d'une impression réalisée à la surface de la feuille avec une encre comportant au moins un composé présentant un effet piezooptique; l'encre pouvant être constituée d'un polymère cristal liquide à effet piezooptique.

Ia feuille imprimable selon l'invention est à base de fibres de cellulose; elle peut éventuellement comporter des fibres synthétiques. Elle peut comporter d'autres éléments d'authentification ou d'infalsification bien connus de l'Homme du métier (filigranes, fibres fluorescentes, agents chimiques sensibles aux solvants, acides, bases, oxydo-réducteurs ...).

L'invention concerne aussi les éléments authentifiants utiles à la réalisation de la feuille authentifiable.

15 Elle concerne donc un élément de sécurité en forme de fil ou de bande destiné à être placé au moins partiellement à la surface d'une feuille tel qu'il apparaisse dans des fenêtres et qui se caractérise par le fait qu'il comporte en surface ou en masse des marques piezooptiques et tel que ces marques apparaissent dans au moins une des fenêtres sur au moins une face de la feuille. Selon une caractéristique particulière, l'élément de sécurité comporte sur au moins une face, sous la forme d'au moins une couche ou d'une impression, une composition constituée d'au moins un cristal liquide ayant un effet piezooptique réparti sous forme de micro-inclusions au sein d'une matrice polymère souple.

L'invention concerne aussi une encre de sécurité caractérisée par le fait qu'elle comporte au moins un composé présentant un effet piezooptique.

En particulier cette encre se caractérise par le fait qu'elle est 30 constituée d'un polymère cristal liquide présentant un effet piezooptique.

Les dessins annexés présentent des exemples de dispositions des

marques piezooptiques sur un fil de sécurité. La figure la représente un fil selon l'invention comportant des bandes piezooptiques transversales.

La figure 1<u>b</u> représente le fil de la figure 1<u>a</u> en coupe transversale.

Les figures 2 à 5 représentent d'autres modes de réalisation du fil selon l'invention.

Le fil des figures la et lb est constitué d'une bande de polyester \underline{P} revêtue sur une face des marques piezooptiques $\underline{\underline{I}}$. 10 Ces marques piezooptiques sont présentes sur le fil de façon discontinue et à intervalles réguliers espacés d'un pas e égal à environ celui des fenêtres de la feuille dans lequel le fil est destiné à être introduit. Ces marques vont d'un bord à l'autre du fil dans le sens travers. Sur la figure 1 ces marques sont des barres transversales, sur la figure 2 ces marques sont des caractères.

Selon un autre mode de réalisation représenté sur les figures 3 et 4, les marques sont présentes sous la forme d'une ou deux bandes continues sur la longueur du fil.

20 Sur la figure 5, on a représenté un fil selon l'invention qui présente des marques combinées discontinues et continues.

Les exemples suivants non limitatifs de l'invention permettront de mieux comprendre comment peut être réalisée l'invention.

EXEMPLE 1:

- 25 On prépare une solution piezooptique à 30% en poids du mélange, par dissolution, à 40 °C dans du méthyl ethyl cétone:
 - d'un cristal liquide cholestérique constitué par un mélange d'esters de cholestérol,
 - d'un liant polyester,
- 30 d'un plastifiant non migrant.

Il y a 40 parts de cristal liquide pour 60 parts de liant en poids sec.

La solution est agitée vigoureusement.

On dépose par héliogravure cette préparation sur une face d'un 5 film polyester noir de 12 $\mu\mathrm{m}$ d'épaisseur. La couche fait environ 100 μ m , après séchage à 100 °C pendant quelques minutes , elle a une épaisseur d'environ 20 $\mu\mathrm{m}$.

Le film est découpé en bandelettes de 1 mm de large.

Le fil est introduit dans une feuille de papier selon la méthode 10 décrite dans le brevet EP 59056 et tel que les marques piezooptiques apparaissent dans les fenêtres à la surface du papier.

Les marques sont vertes et lorsque l'on appuie sur ces marques, elles deviennent bleues.

15 Si on essaie de photocopier le papier ainsi fabriqué, sur la reproduction obtenue on n'observe plus le changement de couleur que présente l'original.

on prépare une solution piezooptique à 30% en poids du mélange,

- 20 par dissolution, à 40 °C dans du méthyl ethyl cétone: - d'un cristal liquide nématique chiral constitué par un mélange de benzoates de phényl disubstitués,
 - d'un liant polyacrylique,
 - d'un plastifiant non migrant.
- 25 Il y a 40 parts de cristal liquide pour 60 parts de liant en poids sec.

La solution est agitée vigoureusement.

On dépose par héliogravure cette préparation sur une face d'un film polyester incolore de 12 μm d'épaisseur. La couche fait 30 environ 100 μ m ; après séchage à 100 °C pendant quelques minutes

, elle a une épaisseur d'environ 20μm .

Le film est découpé en bandelettes de 1 mm de large.

Le fil est introduit dans une feuille de papier selon la méthode

décrite dans le brevet EP 59056 et tel que les marques piezooptiques apparaissent dans les fenêtres à la surface du papier.

Les marques sont bleues et lorsque l'on appuie sur ces marques, 5 elles deviennent incolores. Si on essaie de photocopier le papier ainsi fabriqué, sur la reproduction on n'observe plus l'effet piezooptique.

On prépare une solution piezooptique à 30% en poids du mélange, 10 par dissolution, à 40 °C dans du méthyl ethyl cétone:

- d'un cristal liquide nématique chiral constitué par un mélange de benzoates de phényl disubstitués,
 - d'un liant polyuréthane élastomère,

Il y a 40 parts de cristal liquide pour 60 parts de liant 15 poids sec.

La solution est agitée vigoureusement.

On dépose par héliogravure cette préparation sur une face d'un film polyester incolore de 12 $\mu\mathrm{m}$ d'épaisseur. La couche fait environ 100 μ m ; après séchage à 100 °C pendant quelques minutes 20 , elle a une épaisseur d'environ $20\,\mu\text{m}$.

Le film est découpé en bandelettes de 1 mm de large. Le fil est introduit dans une feuille de papier selon la méthode décrite dans le brevet EP 59056 et tel que les marques piezooptiques apparaissent dans les fenêtres à la surface du 25 papier.

Les marques sont bleues et lorsque l'on appuie sur ces marques, elles deviennent incolores.

Si on essaie de photocopier le papier ainsi fabriqué, sur la reproduction on n'observe plus l'effet piezooptique.

On prépare une solution piezooptique à 30% en poids du mélange, 30 EXEMPLE 4 :

par dissolution, à 40 °C dans du méthyl ethyl cétone:

- d'un composé cristal liquide constitué d'un mélange d'un polymère cristal liquide, polymère en peigne de type polysiloxane contenant des groupements nématiques chiraux, avec un cristal
- 5 liquide de type biphényl substitué,
 - d'un liant polyvinylique,
 - d'un plastifiant non migrant.
 - Il y a 50 parts du mélange cristal liquide pour 50 parts de liant, en poids sec.
- 10 La solution est agitée vigoureusement.

On dépose par héliogravure cette préparation sur une face d'un film polyester noir de 12 μm d'épaisseur. La couche fait environ 100 μ m , après séchage à 100 °C pendant quelques minutes , elle a une épaisseur d'environ 20 µm .

- 15 Le film est découpé en bandelettes de 1 mm de large. Le fil est introduit dans une feuille de papier selon la méthode décrite dans le brevet EP 59056 et tel que les marques piezooptiques apparaissent dans les fenêtres à la surface du papier.
- 20 Les marques sont rouges et lorsque l'on appuie sur ces marques, elles deviennent vertes/bleues. Si on essaie de photocopier le papier ainsi fabriqué, sur la reproduction on n'observe plus l'effet piezooptique.

EXEMPLE 5:

- 25 On prépare une solution piezooptique à 30% en poids du mélange, par dissolution, à 40 °C dans du méthyl ethyl cétone: - d'un composé cristal liquide nématique constitué d'un mélange
 - de biphényls substitués par des groupements cyano, alkyl et alcoxy,
- 30 d'un liant polyvinylique,
 - d'un plastifiant non migrant.
 - Il y a 40 parts du cristal liquide pour 60 parts de liant, en poids sec.
 - La solution est agitée vigoureusement.

On dépose par héliogravure cette préparation sur une face d'un film polyester noir de 12 μm d'épaisseur. La couche après séchage à 100 °C pendant quelques minutes , a une épaisseur d'environ 50 μm .

- 5 Le film est découpé en bandelettes de 1 mm de large. Le fil est introduit dans une feuille de papier selon la méthode décrite dans le brevet EP 59056 et tel que les marques piezooptiques apparaissent dans les fenêtres à la surface du papier.
- Des marques présentent une couleur blanchâtre et lorsque l'on appuie sur ces marques, elles deviennent transparentes.

 Si on essaie de photocopier le papier ainsi fabriqué, sur la reproduction on n'observe plus l'effet piezooptique.

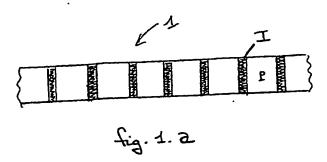
REVENDICATIONS

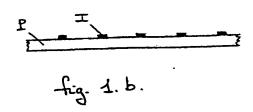
- 1. Feuille imprimable destinée à la fabrication des documents de sécurité ou de valeur, comportant un élément authentifiant, caractérisée par le fait que l'élément authentifiant présente un effet piezooptique et qu'il est disposé au moins partiellement à la surface de la feuille.
- 2. Feuille selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'effet piezooptique est un effet piezochromique.
- 3. Feuille selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'effet piezooptique est un passage réversible sous l'application d'une pression d'un état opaque à un état translucide voire transparent ou inversement.
- 4. Feuille selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que l'élément authentifiant comporte au moins un cristal liquide présentant un effet piezooptique.
- 5. Feuille selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le cristal liquide est de type nématique ou cholestérique.
- 6. Feuille selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisée par le fait que l'élément authentifiant comporte un composé associé au cristal liquide, ce composé étant un colorant, un pigment coloré ou un composé luminescent.
- 7. Feuille selon les revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que l'élément authentifiant est d'un fil de sécurité qui apparait à la surface de la feuille dans des fenêtres et qui comporte en surface ou en masse des marques piezooptiques et tel que ces marques apparaissent dans au moins une des fenêtres sur au moins une face de la feuille.
- 8. Feuille selon la revendication 7, caractérisée par le fait que l'élément authentifiant est un fil de sécurité comportant sur au

moins une face, sous la forme d'au moins une couche ou d'une impression, une composition constituée d'au moins un cristal liquide ayant un effet piezooptique réparti sous forme de micro-inclusions au sein d'une matrice polymère souple.

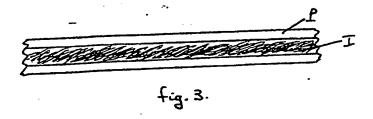
- 9. Feuille selon la revendication 8, caractérisée par le fait que la composition comporte un plastifiant non migrant.
- 10. Feuille selon les revendications 8 ou 9, caractérisée par le fait que la matrice polymère est à base d'un polymère photoréticulable.
- 11. Feuille selon la revendication 8 à 10, caractérisée par le fait que la matrice polymère est un polymère de type cristal liquide.
- 12. Feuille selon les revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que l'élément authentifiant est sous forme d'une impression réalisée à la surface de la feuille avec une encre comportant au moins un composé présentant un effet piezooptique.
- 13. Elément de sécurité en forme de fil ou de bande destiné à être placé au moins partiellement à la surface d'une feuille tel qu'il apparaisse dans des fenêtres, caractérisé par le fait qu'il comporte en surface ou en masse des marques piezooptiques et tel que ces marques apparaissent dans au moins une des fenêtres sur au moins une face de la feuille.
- 14. Elément de sécurité en forme de fil ou de bande selon la revendication 13, caractérisé par le fait qu'il comporte sur au moins une face, sous la forme d'au moins une couche ou d'une impression, une composition constituée d'au moins un cristal liquide ayant un effet piezooptique réparti sous forme de microinclusions au sein d'une matrice polymère souple.
- 15. Encre de sécurité caractérisée par le fait qu'elle comporte au moins un composé présentant un effet piezooptique.

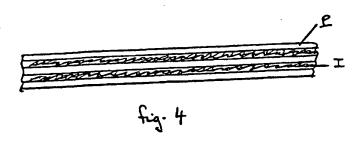
16. Encre de sécurité selon la revendication 15, caractérisée par le fait qu'elle est constituée d'au moins un polymère cristal liquide présentant un effet piezooptique.

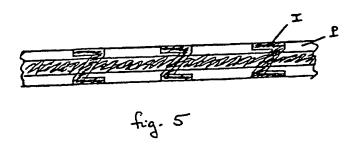












REPUBLIQUE FRANÇAISE

2698390

No Centegistrenent

INSTITUT NATIONAL

de la

RAPPORT DE RECHERCHE

9213949 FR 479596 FA

PROPRIETE INDUSTRIELLE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

OCU	MENTS CONSIDERES COMME PERT	On concernées de la dezande examinée		
	Citation du document avec mutatora, et			
,Y	EP-A-0 530 369 (OTSUKA KAGAKU KABU	SHIKI 1-3		
	10 Mars 1993 * exemple 20 * & WO-A-9 216 531 1 Octobre 1992	1-3		
'ם,	EP-A-0 059 056 (PORTALS LTD) * revendication 10 *	1-3		
A,D	GB-A-2 201 376 (LIQUID CRYSTAL DE	l l		
A,D	EP-A-0 435 029 (GAO GESELLSCHAFT AUTOMATION UND ORGANISATION MBH)	i		
A,D	AU-B-488 652 (COMMONWEALTH SCIENT INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION))		
A,D	US-A-4 514 085 (KAYE)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (bst. CL5)	
			D21H B41M	
	·			
i				
1				
_	Date d'adriver	LLET 1993	SONGY Odile	
	CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES (: particulièrement pertinent d lui sen) (: particulièrement pertinent en combination avec un	T: théorie on principe à la la E: document de brevet bénéfit à la date de dépôt et qui s de dépôt ou qu'à une date	l'a été publié qu'à cette date : postérieure.	
ST WE	sparticulièrement per unem e catégorie antre document de la même catégorie ; pertinent à l'encomtre d'an moins une revendication ou arrière plan technologique général) : divulgation non-écrite) : divulgation inversabile	T . Cittle BOOT & MOULD SEE	pour d'autres raisons abre de la même famille, document correspondant	